

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-103724

(43)Date of publication of application : 23.04.1996

(51)Int.CI.

B05D 7/14  
 B05D 3/10  
 B05D 5/00  
 B05D 5/08  
 B05D 7/24  
 B05D 7/24  
 B05D 7/24  
 B32B 15/08  
 C23C 8/50  
 C23C 22/18  
 C23C 28/04  
 F16L 15/04

(21)Application number : 06-239850

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
 NIPPON PARKERIZING CO LTD  
 OSAKA SHIP BUILDING CO LTD

(22)Date of filing : 04.10.1994

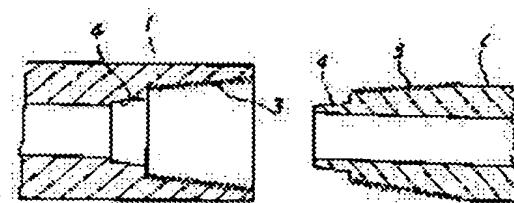
(72)Inventor : TSURU EIJI  
 OKA MASAHARU  
 NAGAYOSHI HARUYUKI  
 NAKAJIMA AKIRA  
 HIGUCHI YUKINOBU  
 INOUE RYUSUKE  
 AKIYAMA TOSHIO  
 SAGARA KAZUMI

**(54) SURFACE TREATMENT METHOD FOR STEEL PIPE JOINT OF EXCELLENT  
 RESISTANCE TO GALLING**

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To form a film of excellent resistance to stoving and resistance to wear for an oil well pipe joint by forming phosphorus manganese formed film layers on a screw section and a metal sheet section, applying a solid lubricant of a specified concentration, heat processing and forming solid lubricating film layers of a specified thickness.

**CONSTITUTION:** Phosphorus manganese formed film layers of 5μm-25μm thickness or nitrogen layers of 1μm-20μm thickness and phosphorus manganese formed film layers of 5μm-25μm thickness are formed on a screw section 3 and a metal sheet section 4 of a joint of a steel pipe. A solid lubricant containing one kind selected out of a molybdenum disulfide powder, an epoxy resin, a furan resin and a polyimide resin as an essential component and having the composition ratio of 0.5 <= (content of molybdenum disulfide)/(content of one kind selected out of an epoxy resin, a furan resin and a polyimide resin) <= 3.0 (weight ratio) is applied and heat



BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-103724

(43)公開日 平成8年(1996)4月23日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 5 D 7/14

識別記号  
Q

府内整理番号

F I

技術表示箇所

K  
3/10 A 7415-4F  
5/00 B 7415-4F  
5/08 Z 7415-4F

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-239850

(22)出願日 平成6年(1994)10月4日

(71)出願人 000006655  
新日本製鐵株式会社  
東京都千代田区大手町2丁目6番3号  
(71)出願人 000229597  
日本バーカライジング株式会社  
東京都中央区日本橋1丁目15番1号  
(71)出願人 391021031  
株式会社大阪造船所  
大阪府大阪市港区福崎3丁目1番201号  
(72)発明者 津留 英司  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内  
(74)代理人 弁理士 椎名 順 (外1名)  
最終頁に続く

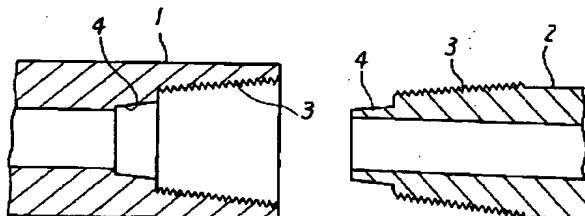
(54)【発明の名称】 耐ゴーリング性に優れた鋼管継手の表面処理方法

(57)【要約】

【目的】 油井管ねじ継手に優れた耐焼付き性を付与することを目的とする。

【構成】 ねじ部、メタルシール部に厚さ5~25μmの燐酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さ1~20μmの窒化処理層と厚さ5~25μmの燐酸マンガン系化成処理皮膜層を設けるとともにさらにニ硫化モリブデン粉末とエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、特定の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して厚さ10~45μmの固体潤滑皮膜層を形成することを特徴とする。

【効果】 係る表面処理により鋼管の繰り返し使用回数が増大しても、ゴーリングの発生を長期に亘って防止することが出来る鋼管継手を得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼管の継手部分のねじ部およびメタルシール部に、厚さ5μm～25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さ1μm～20μmの窒化処理層と厚さ5μm～25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けるとともに、さらに二硫化モリブデン粉末とエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、  
 $0.5 \leq \{(\text{二硫化モリブデン粉末}) \text{の含有量}\} / \{(\text{エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種}) \text{の含有量}\} \leq 3.0$  (重量比)  
 の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ10μm～45μmの固体潤滑皮膜層を形成せしめることを特徴とする耐ゴーリング性に優れた鋼管継手の表面処理方法。

【請求項2】 鋼管の継手部分のねじ部およびメタルシール部に、厚さ5μm～25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さ1μm～20μmの窒化処理層と厚さ5μm～25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けるとともに、さらに二硫化モリブデン粉末と該粉末に対して10重量%～50重量%のCu、Zn粉末の一種または二種およびエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、  
 $0.5 \leq \{(\text{二硫化モリブデン粉末とCu、Zn粉末の一種または二種}) \text{の含有量}\} / \{(\text{エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種}) \text{の含有量}\} \leq 3.0$  (重量比)  
 の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ10μm～45μmの固体潤滑皮膜層を形成せしめることを特徴とする耐ゴーリング性に優れた鋼管継手の表面処理方法。

【請求項3】 請求項1に記載の固体潤滑皮膜層を形成せしめる固体潤滑剤の必須成分である二硫化モリブデン粉末の粒子径がフィッシャー法による測定により0.45μm～10μmの範囲、または分子量が2,000～10,000の範囲のエポキシ樹脂、分子量が150～250の範囲のフラン樹脂、分子量が10,000～25,000の範囲のポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種で構成されることを特徴とする請求項1に記載の方法による耐ゴーリング性に優れた鋼管継手の表面処理方法。

【請求項4】 請求項2に記載の固体潤滑皮膜層を形成せしめる固体潤滑剤の必須成分である二硫化モリブデン粉末の粒子径がフィッシャー法による測定により0.45μm～10μmの範囲、CuあるいはZn粉末の粒子径が0.5μm～10μmの範囲の一種または二種、または分子量が2,000～10,000の範囲のエポキシ樹脂、分子量が150～250の範囲のフラン樹脂、分子量が10,000～25,000の範囲のポリアミド

イミド樹脂の中より選定した一種で構成されることを特徴とする請求項2に記載の方法による耐ゴーリング性に優れた鋼管継手の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、油井管継手の表面に耐焼き付き性および耐摩耗性に優れた皮膜を形成する表面処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】通常、油井用の鋼管は、カップリングを介して相互に連結されているが、鋼管の端部に形成した雄ねじにカップリングの内面に形成した雌ねじを嵌め合わせ、これらのねじ部を締め付けることにより、気密性および液密着性を維持して複数の鋼管が接続される。すなわち、油井管の先端に形成されたねじ部ならびにその基部に形成されたテーパー部分からなる継手部分と、このねじ部と螺合するねじ部および先端に先細のテーパー部分を形成したカップリング材を回転締め付けにより、メタル～メタルシール部を形成して完全なシール性を維持して接続されている。しかし、メタル～メタルシール部には高面圧が作用するため、継手の締め付け(マークアップ)、締め戻し(ブレークアウト)時には、該メタルシール部およびねじ部にスクラッチ、ゴーリングの欠陥、すなわち焼付きが生じ易い。すなわち、ゴーリングが生じるとシール性が損なわれるため、鋼管の繰り返し使用可能な回数が低下する。また、継手部に腐食が発生すると十分なシール性の確保が困難になる。

【0003】そこで、このようなゴーリング発生の軽減が可能な鋼管継手を得るため、従来から種々の提案が行われている。例えば、銅、亜鉛等の電気めっき層を設ける方法(特公平1-12995号公報等)、メタル～メタルシール部の表面最大粗さと表面処理皮膜層、特に銅、亜鉛等の電気めっき層の厚さを規定して設ける方法(特開平6-10154号公報)、磷酸マンガン系化成処理皮膜層を形成する方法(特公平5-40034号公報等)およびメタル～メタルシール部の表面最大厚さを規定してフッ素樹脂粉末を分散混合した合成樹脂皮膜を形成する方法(特開昭61-124792号公報)あるいは二硫化モリブデン粉末を分散混合した合成樹脂皮膜を形成する方法(特開昭61-136087号公報)等が提案されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの各方法に関しては、下記の如き問題が生じている。すなわち、

(1) 鋼管継手に電気めっき法による銅、亜鉛めっき層を設ける方法に関しては、近年その使用量が増加の傾向にある高合金化・高強度材料で製造される継手に適用される場合、めっき層および鋼中にめっき浴から侵入したH<sub>2</sub>により、遅れ破壊が生じる危険性が大きい。さら

に、硫化水素等が含有される腐食環境下に長期間曝される条件下において、Cuめっき等の鋼材より電位的に貴な金属がめっき層として設けられる場合にはめっき層欠陥部からの穿孔腐食が、また亜鉛めっき層の場合にはH<sub>2</sub>の発生を伴う腐食が進行して鋼中に侵入、遅れ破壊を進行させる可能性が大きい等の問題点を有する。

【0005】(2) 磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設ける方法については、鋼管継手の製造に供される鋼成分の種類によっては均一な化成皮膜層の形成が阻害されるため、十分なゴーリング性の確保が困難である。また、メークアップ、ブレークアウトの回数の増加により、該化成処理皮膜層の摩耗、損傷が生じて潤滑性能の低下による耐ゴーリング性が劣化するため、鋼管継手の繰り返し使用回数が限定される。

【0006】(3) フッ素樹脂粉末あるいは二硫化モリブデン粉末を分散混合した合成樹脂皮膜、所謂固体潤滑皮膜層を鋼管継手に形成する方法に関しては、鋼管継手部のメタル-メタルシール部の表面粗度を規定するとともに、固体潤滑皮膜層の厚さを最大表面粗度以下に設定することにより、これらの相乗効果により潤滑性能の向上が計られている。しかしながら、これらの処理による鋼管継手が長期間腐食環境に曝された場合、腐食水溶液が固体潤滑皮膜層あるいは欠陥部を通って侵入し、皮膜下の鋼素地の腐食をもたらすため、固体潤滑皮膜層の密着性が劣化する。そのため、固体潤滑皮膜層の経時密着性が劣化する傾向が大きい。特に、この傾向は、メークアップ、ブレークアウトの繰り返しにより、固体潤滑皮膜層の摩耗、損傷が生じると著しく促進される。また、固体潤滑皮膜層自体が損耗、損傷するため、長期間に亘る使用に際しては、その潤滑機能を確保しうる寿命が自ら限定される。したがって、該方法による鋼管継手は、固体潤滑皮膜層の経時による剥離あるいは繰り返し使用に伴う皮膜層の摩耗、損傷等に起因して耐ゴーリング性が劣化するので、その繰り返し使用回数が限定される等の問題点を有する。以上のように、従来法による鋼管継手にあっては、耐ゴーリング性、耐腐食性および母材としての材料鋼成分の使用範囲の点で十分に満足するものが得られていない。特に、鋼管継手を長期間に亘って繰り返し使用するのに対して、十分に優れた性能を有する継手が得られていない。

### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、従来の油井管継手の前記した問題点、特に長期間に亘る鋼管継手の繰り返し使用に対する継手部皮膜層の摩耗、損傷および腐食に起因する耐ゴーリング性の劣化に関する問題点を解決して、使用寿命の長い耐ゴーリング性、耐腐食性に優れる鋼管継手を提供するものである。而して、本発明の要旨は、鋼管継手部分のビンまたはカップリングの少なくとも一方側、特にカップリング材のねじ部およびメタルシール部に対して、厚さ5μm～25μmの磷酸マン

ガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さ1μm～20μmの窒化処理と厚さ5μm～25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けるとともに、さらに二硫化モリブデン粉末とエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、0.5≤{(二硫化モリブデン粉末)の含有量}/{(エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種)の含有量}≤3.0(重量比)の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ10μm～45μmの固体潤滑皮膜層を形成せしめることを特徴とする。

【0008】また、本発明は、鋼管の継手部分のねじ部およびメタルシール部に対して、厚さ5μm～25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さ1μm～20μmの窒化処理と厚さ5μm～25μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けるとともに、さらに二硫化モリブデン粉末と該粉末に対して10重量%～50重量%のCu、Zn粉末の一種または二種およびエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種を必須成分として含有し、0.5≤{(二硫化モリブデン粉末)の含有量}/{(エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種)の含有量}≤3.0(重量比)の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、加熱処理を施して、厚さ10μm～45μmの固体潤滑皮膜層を形成せしめることを特徴とする。

【0009】さらに、本発明においては、それぞれ二硫化モリブデン粉末の粒子径がフィッシャー法による測定により0.45μm～10μmの範囲、CuあるいはZn粉末の粒子径が0.5μm～10μmの範囲の一種または二種、または分子量が2,000～10,000の範囲のエポキシ樹脂、分子量が150～250の範囲のフラン樹脂、分子量が10,000～25,000の範囲のポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種で構成されることを特徴とする固体潤滑剤を用いて、固体潤滑皮膜層を形成せしめることを特徴とする。

【0010】以上のように、本発明の方法は、① 高面圧下で摺動が繰り返される使用条件に対応するため、潤滑性能に優れるとともに、摩耗および損傷が起こりにくい固体潤滑皮膜層を鋼管継手に形成せしめる対策を講じた。すなわち、潤滑性能に優れる二硫化モリブデン粉末および韌性と硬度の向上に有効な有機樹脂バイナダーを選定し、これを必須成分として含有せしめた固体潤滑皮膜剤の適正組成の検討により、前記性能の確保が可能な固体潤滑皮膜層が得られる方法を見出し、本発明に適用した。さらに、本発明においては、固体潤滑剤に適正量のCu粉末およびZn粉末の一種または二種を含有せしめることにより、固体潤滑皮膜層の高面圧下におけるさらなる耐摩耗性の向上が可能なことを見出し、その適用による対策も併せ講じた。従って、本発明の構

成による固体潤滑剤を用いて固体潤滑皮膜層を形成することにより、潤滑性および耐摩耗性、すなわち皮膜強度の向上効果が得られる。

【0011】② また、前記の固体潤滑皮膜層の処理後および腐食環境下に長期間曝される場合の密着性、所謂経時密着性の向上、さらには高面圧下での繰り返し摺動により固体潤滑皮膜層に摩耗、損傷が生じた場合に対しても、さらなる潤滑寿命の向上を計るため、固体潤滑皮膜層の下層に磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめる対応策を講じた。すなわち、磷酸マンガン系化成処理皮膜層は素材に対する付着強度が高く、また生成される結晶粒子の間に多くの空隙が生成されるため、固体潤滑皮膜層が空隙に多量にトラップされた状態で付着、形成される。そのため、密着性に優れた固体潤滑皮膜層が形成され、また磷酸マンガン系化成処理皮膜層の塗膜下腐食の抑制効果による経時密着性の向上効果が得られる。さらに、固体潤滑皮膜層が摩耗、損傷後も、磷酸マンガン系化成処理皮膜層と該皮膜層にトラップされた固体潤滑皮膜層の相乗効果による潤滑機能の長期に亘る接続効果が可能となる。

【0012】また、本発明においては、場合によっては磷酸マンガン系化成処理皮膜層に先立って拡散処理による下地窒化処理層が設けられる。該窒化処理により、素材に対する付着性の高い多孔質な皮膜が生成されるため、投錨効果による磷酸マンガン系化成処理皮膜層の密着性向上効果および化成処理皮膜層の均一な形成が困難な素材に対する化成処理性の向上効果が得られる。そのため、前記した磷酸マンガン系化成処理皮膜層と固体潤滑皮膜層を複合して設けた効果がさらに助長される。すなわち、本発明の方法は、鋼管継手に対して磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けるとともに、韌性、硬度および潤滑性能に優れた固体潤滑皮膜層を生成せしめることによって、密着性、皮膜強度ならびに潤滑性能に著しく優れ、特に潤滑寿命の長期間に亘る確保が可能な表面処理皮膜層を形成せしめたものである。そのため、本発明の方法による鋼管継手は、鋼管の長期使用、すなわちメークアップ、ブレークアウトの繰り返し回数の増大に極めて優れる。すなわち、長期間に亘る繰り返し使用に対して、従来法に比較して焼き付きの発生を防止し得る耐ゴーリング性に極めて優れた鋼管継手が得られる。

【0013】以下に本発明の目的を達成する鋼管継手を製造するための表面処理方法について詳述する。而して、本発明においては、鋼管継手に対して厚さ5μm以上～25μm以下の範囲の磷酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは厚さが1μm以上～20μm以下の範囲の下地窒化処理層と厚さが5μm以上～25μm以下の範囲の磷酸マンガン系化成処理皮膜層が設けられる。すなわち、磷酸マンガン系化成処理皮膜層の厚さが5μm未

満では、化成処理皮膜層の均一被覆性が十分でなく、固体潤滑皮膜層に対する十分な密着性向上効果、特に腐食環境に長時間曝された場合の密着性、所謂経時後の密着性向上効果が得られにくく、また固体潤滑皮膜層が消耗後の潤滑性能が良好でなく、本発明の目的とする鋼管継手の耐ゴーリング性の向上効果が不十分である。一方、磷酸マンガン系化成処理皮膜層が厚さ25μmを越えて生成される場合には、二次結晶が生成される傾向が著しく、該皮膜層自体の密着性が劣化するとともに、固体潤滑皮膜層の密着性も劣化させるので好ましくない。したがって、本発明においては、磷酸マンガン系化成処理皮膜層の厚さは5μm以上～25μm以下の範囲、好ましくは10μm以上～20μm以下の範囲に限定される。

【0014】さらに、本発明においては、必要に応じて磷酸マンガン系化成処理皮膜層のさらなる付着強度の向上、あるいは該皮膜層の均一な生成が阻害される鋼成分の鋼管継手に対する磷酸マンガン系化成処理皮膜層の均一な生成促進および固体潤滑皮膜層の消耗後の潤滑効果の長期間に亘る確保を目的として、拡散処理による窒化処理層が磷酸マンガン系化成処理皮膜層の下地処理層として設けられる。而して、これらの作用効果を得るためには、下地窒化処理層の厚さは1μm以上～20μm以下の範囲に限定される。該下地窒化処理層の厚さが1μm未満の場合には、窒化処理層に欠陥部が多く生成されるため、上記の効果が得られにくく好ましくない。一方、下地窒化処理層の厚さが20μmを越える場合には、上記した効果が飽和するとともに、むしろ窒化層の硬度が高いため、その厚さ増加による鋼管継手の材質劣化をもたらすため、好ましくない。したがって、本発明においては、下地窒化処理層の厚さは1μm以上～20μm以下の範囲、好ましくは5μm以上～15μmの厚さに限定される。

【0015】而して、鋼管継手に磷酸マンガン系化成処理皮膜層、あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設ける方法については、特に限定されるものではない。すなわち、磷酸マンガン系化成処理に関しては、鋼管継手を脱脂、酸洗、あるいは脱脂、ショットブラスト等の表面清浄化および活性化処理を施した後、従来かかる鋼管継手の耐ゴーリング性向上のために行われている既に公知の磷酸マンガン系化成処理方法が適用される。例えば、前記の表面清浄化および活性化処理後に直接あるいは前処理工程を行って磷酸マンガン系化成処理が施される。前処理浴としては、例えば、濃度が0.1～3.0g/1の(チタンクロロイド-ビロリン酸ソーダ)系浴、(マンガンクロロイド-ビロリン酸ソーダ)系浴等が用いられるが、特に規定されるものではない。これに続いて施される磷酸マンガン系化成処理についても、本発明においては特に規定されるものではなく、例えば、第一磷酸マンガンを主成分として含有する(Mn<sup>2+</sup>-Ni<sup>2+</sup>-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)系化成処理

浴、あるいは( $Mn^{2+}-Ni^{2+}-Fe^{2+}-PO_4^{3-}-NO_3^- - F^-$ )系化成処理浴等が使用され、温度75～98°Cで目標とする皮膜厚さに対応した処理時間で皮膜層が設けられる。

【0016】一方、下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を施す方法に関し、窒化処理層は以下のように設けられる。すなわち、钢管継手部分を脱脂、酸洗あるいは脱脂、ショットブロスト等の表面清浄化および活性化処理を施した後、窒化処理については処理浴組成として、例えば、

(A) NaCN 25%

KCN 10%

NaCNO 25%

KCNO 10%

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 20%

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%

(B) NaCNO 10%

KCNO 45%

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10%

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 35%

のような窒素化合物を含有する溶融塩浴が用いられるとともに、浴温が400～700°Cの条件で、目的とする窒化処理層の厚さを得るために钢管継手のサイズ、処理温度などの適用される条件に対応してそれぞれ選定された処理時間で処理される。

【0017】次いで、該窒化処理が施された钢管継手は、脱脂、水洗後、または酸洗、水洗等の表面清浄化と活性化処理後、前記と同様の方法で磷酸マンガン系化成処理皮膜層が設けられる。さらに、本発明の目的を達成するためには、以上のように構成された磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を有する钢管継手の焼き付きとムシレの発生を防止する機能をさらに向上させるために、固体潤滑剤皮膜層が設けられる。而して、本発明の目的を達成するためには、該固体潤滑皮膜層は、磷酸マンガン系化成処理皮膜層との密着性に優れるとともに、高面圧下での潤滑性能と皮膜強度に優れる皮膜層が形成されることが必要である。

【0018】したがって、本発明においては、皮膜に対する潤滑機能の付与を目的とした二硫化モリブデン粉末を必須成分として含有せしめるとともに、皮膜の密着性ならびに皮膜強度の向上を狙いとして分子量がそれぞれ2,000～10,000の範囲のエポキシ樹脂、150～250の範囲のフラン樹脂および10,000～25,000の範囲のポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種をバインダーとして含有して構成される固体潤滑剤が用いられる。また、該固体潤滑剤に対して、形成される皮膜のより一層の耐摩耗性の向上を目的として、必要に応じてCu粉末、Zn粉末の一種または二種が含有される。

【0019】而して、本発明の目的を達成するためには、被処理材に対して、フィッシャー法による測定粒径が0.45μm～10μmの二硫化モリブデン粉末と上述の有機樹脂が、

0.5 ≤ { (二硫化モリブデン粉末) の含有量 } / { (エポキシ樹脂、フラン樹脂あるいはポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種) の含有量 } ≤ 3.0 (重量比) の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、150°C～300°Cの温度範囲における加熱ベーリング処理を施して、厚さが10μm以上～45μm以下の固体潤滑皮膜層を形成せしめることが必要である。すなわち、固体潤滑剤に添加される二硫化モリブデン粉末のフィッシャー法による測定粒子径が0.45μm未満では、二硫化モリブデン粉末の本発明の目的とする耐ゴーリング性に対する潤滑機能向上の効果が得られ難い。

【0020】一方、その粒子径が10μmを超える場合には、皮膜に含有される二硫化モリブデン粉末の潤滑性向上効果が飽和するとともに、目的とする固体潤滑皮膜層の厚さの調整が困難なため、好ましくない。したがって、本発明において使用される二硫化モリブデン粉末は、フィッシャー法により測定した粒子径が0.45μm以上～10μm以下の範囲、好ましくは2μm以上～5μm以下の範囲に規制される。また、該潤滑剤を構成する有機樹脂系バインダーは、それぞれエポキシ樹脂が分子量2,000～10,000、フラン樹脂が150～250、ポリアミドイミド樹脂が10,000～25,000に規制される。すなわち、エポキシ樹脂の分子量が2,000未満、フラン樹脂の分子量が150未満、ポリアミドイミド樹脂の分子量が10,000未満では、生成される皮膜に本発明の目的とする韌性と硬度を付与するのが困難であり、またエポキシ樹脂の分子量が10,000、フラン樹脂の分子量が250、ポリアミドイミド樹脂の分子量が25,000をそれぞれ超える場合には、生成される皮膜の韌性と硬度の向上効果が飽和されるとともに、むしろ所定厚さに処理剤を均一に塗布するのが困難であり、また生成される皮膜と磷酸マンガン系化成皮膜との密着性が劣化するので好ましくない。

【0021】したがって、本発明においては、固体潤滑皮膜層の形成に適用される潤滑剤に使用される有機樹脂系バインダーは、分子量が2,000～10,000以下、好ましくは3,000～5,000の範囲のエポキシ樹脂、分子量が150～250以下、好ましくは170～220の範囲のフラン樹脂、分子量が10,000～25,000以下、好ましくは15,000～20,000の範囲のポリアミドイミド樹脂に規制されるとともに、これら樹脂の中より選定した一種が用いられる。

【0022】而して、本発明の目的とする効果を達成するためには、固体潤滑皮膜層を形成するための固体潤滑剤に関し、前記の二硫化モリブデン粉末と有機樹脂バイン

ンダーの組成比が重要であり、本発明においては、該組成比は重量比で、

$0.5 \leq \{(\text{二硫化モリブデン粉末})\text{の含有量}\} / \{(\text{エポキシ樹脂、フラン樹脂あるいはポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種})\text{の含有量}\} \leq 3.0$  (重量比) の範囲に規制される。該組成比が0.5未満の場合は、形成される固体潤滑皮膜層の目的とする潤滑機能の向上効果が得られ難く、また該組成比が3.0を超える場合には、形成された固体潤滑皮膜層の密着性が劣化し、特に皮膜層からの二硫化モリブデン粉末の剥離が著しい等の欠点を生じるので好ましくない。したがって、固体潤滑皮膜層を形成するために使用される処理剤の必須含有成分である二硫化モリブデン粉末と有機樹脂バインダーの含有組成比は、0.5~3.0の範囲、好ましくは0.8~2.0の範囲に規制される。

【0023】また、本発明においては、形成される固体潤滑皮膜層の耐摩耗性をさらに向上させるために、処理剤にCu粉末、Zn粉末の一種または二種が必要に応じて添加される。これら粉末は、粒径が0.5μm以上~10μm以下の範囲で使用され、処理剤に含有される二硫化モリブデン粉末に対して10%以上~50% (重量%) 以下の範囲で添加される。すなわち、粒径が0.5μm未満の粒径のCu粉末あるいはZn粉末が固体潤滑皮膜層に含有されても、皮膜層の強度向上の効果が小さく、また使用される粒径が10μmを超える場合には、固体潤滑皮膜層の所定厚さに調整することが困難なため、好ましくない。

【0024】さらに、これら粉末の添加量が二硫化モリブデン粉末に対して、10重量%未満では、目的とする耐摩耗性の向上効果が小さく、また50重量%を超える場合には、生成される固体潤滑皮膜層の潤滑性能および磷酸マンガン系化成処理皮膜層との密着性の劣化をもたらすので好ましくない。したがって、固体潤滑剤にCu粉末あるいはZn粉末が添加、使用される場合には、粒径は0.5μm以上~10μm以下、好ましくは0.8μm以上~6.5μm以下の範囲、またその添加量は二硫化モリブデン粉末に対して10重量%以上~50重量%以下、好ましくは20重量%以上~42.5重量%以下の範囲にそれぞれ限定される。

【0025】而して、以上のように構成された固体潤滑剤は、狙いとする皮膜厚さ、塗布方法等に対応して、溶剤を用いて粘度調整を行って、前記の磷酸マンガン系化成処理あるいは下地塗化処理層と磷酸マンガン系化成処理を施した鋼管総手に塗布される。これら固体潤滑剤の粘度調整方法あるいは塗布方法等については、本発明において特に規定されるものではなく、従来から行われている方法により、例えば溶剤としてケトン系溶剤等を用いて粘度調整を行い、スプレー塗布方式等により塗布処理が施される。次いで、固体潤滑剤が塗布処理された鋼管総手に加熱ベーリング処理を施して、本発明の目的と

する固体潤滑皮膜層が形成せしめられる本発明においては、該加熱ベーリング処理の方法あるいは条件については、特に規定されるものではなく、固体潤滑剤に使用される有機樹脂系バインダーの性状に対応して加熱温度は任意に設定されるとともに、また加熱方法についても、従来からの公知の方法が採用される。例えば、熱風乾燥、ガスもしくは電気加熱、赤外線法等が用いられ、加熱温度150°C~300°C、好ましくは180°C~270°Cの温度範囲で加熱ベーリング処理が施される。なお、加熱処理時間は、鋼管総手のサイズ、形状等に対応して任意に設定すればよく、また加熱処理時間の短縮および固体潤滑剤の塗布後、加熱ベーリング処理の間におけるたれ現象を防止するため、鋼管総手を固体潤滑剤の塗布処理に先立って予め予熱処理を行う等の対策を講じても良い。

【0026】これらの方法により、鋼管総手に形成される固体潤滑皮膜層の皮膜厚さは10μm以上~45μm以下の範囲に規制される。この皮膜厚さが10μm未満の場合には、本発明の目的とする潤滑性能向上の効果が少なく、特に鋼管総手のマークアップとブレーキアウトの繰り返し使用回数が減少する等の問題を生じるので好ましくない。一方、該皮膜層の厚さが45μmを超える場合には、潤滑機能向上効果が飽和するとともに、経済的に不利である。むしろ、固体潤滑皮膜層の密着性が劣化する傾向が増加し、該皮膜層の剥離によるムシレの発生する原因になるので好ましくない。したがって、固体潤滑皮膜層は、本発明の方法においては、その厚さが10μm以上~45μm以下、好ましくは15μm以上~30μm以下の範囲に規制される。

【0027】而して、前記のように構成された固体潤滑剤を用いて磷酸マンガン系化成処理皮膜層に固体潤滑皮膜層を形成することにより、該固体潤滑皮膜は磷酸マンガン系化成処理皮膜との相互作用によって密着性に非常に優れるとともに、皮膜の韌性と硬度、すなわち皮膜強度および潤滑性能に極めて優れる。特に、本発明の目的とする用途に対しては、前記の各固体潤滑剤のうち、二硫化モリブデン粉末-ポリアミドイミド樹脂およびそれそれにCu粉末あるいはZn粉末を添加した固体潤滑剤を用いて形成される固体潤滑皮膜層が、他の樹脂系に比較してその韌性と硬度に優れ、またCu粉末等の添加効果によってさらに耐摩耗性が向上するため、より優れた効果が得られる。すなわち、形成される固体潤滑皮膜層の強度に特に優れるため、高面圧下での摺動を繰り返し受ける使用条件下での皮膜寿命の向上効果により、長期間に亘るマークアップとブレーキアウトの繰り返し使用に対して極めて有効である。

【0028】以上のように、本発明においては、鋼管総手は、磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地塗化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層およびこれら皮膜層を介して密着性ならびに皮膜強度と潤滑性能に極め

て優れる固体潤滑皮膜層からなる複合皮膜層が形成されるため、これら各皮膜層の相乗効果により長期間に亘る使用条件において耐ゴーリング性に極めて優れる鋼管継手を得ることが出来る。なお、本発明の方法による複合皮膜層を有する鋼管継手は、ねじ部あるいはメタルシール部にコンパウンドグリースを塗布してマークアップ、ブレークアウトが行われる通常の作業条件下においては勿論のこと、さらにコンパウンドグリースが十分に塗布されていないような条件下、あるいは意識的にコンパウンドグリースを塗布しない使用条件下においても、皮膜の焼き付きの発生が起こりにくく、耐ゴーリング性に極めて優れる。

【0029】また、本発明の処理は、油井管の連結に用いられる継手部分、すなわち油井管の先端に形成されたねじ部とその基部に形成されたテープ部分からなるピンおよびこのねじ部と螺合するねじ部と先端に先細のテープ部分を形成したカップリングの両方に施しても良く、またどちらかの片方、特にカップリングにのみ施しても良い。本発明は特に油井管ねじ継手の皮膜構造について言及したものであり、皮膜と継手形状の組み合せについて特定するものではない。

#### 【0030】

【作用】本発明においては、鋼管継手に対して、磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設け、さらにこれら皮膜層を介して密着性が極めて向上するとともに、韌性、硬度および潤滑性能に著しく優れる固体潤滑皮膜層が形成せしめられる。その結果、本発明の方法により、高面圧下での摺動を繰り返し受ける使用条件、すなわちマークアップとブレークアウトが繰り返し行われる条件下において、皮膜強度と潤滑性能に優れる固体潤滑皮膜層、ならびに磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層との相乗効果によって、鋼管継手部のメタル同士の接触によるシール部およびねじ部の焼き付きとムシレの発生防止、特に繰り返し使用回数の増加に対する耐久性に著しく優れる鋼管継手が得られる。

#### 【0031】

【実施例】鋼管の継手部分、すなわち図1に示すカップリング（継手部材）1とピン2（鋼管先端継手部）について、それぞれの継手部分を構成するねじ部3およびメタルーメタルシール部4に対して、カップリング1のみ、あるいはカップリング1とピン2に本発明の方法による磷酸マンガン系化成処理皮膜層、または下地窒化処理と磷酸マンガン系化成処理皮膜層および固体潤滑皮膜層を設けた鋼管継手を作成し、評価試験に供した。すなわち、本発明の処理を施した評価材を図2に示すように、カップリング1とピン2を嵌合させた。次いで、締め付け機により、試験条件に応じて所定のトルク値でマークアップし、図2のカップリング1およびピン2のそ

れぞのねじ部3、メタルーメタルシール部4に高面圧を付与しつつ摺動させた。かかる後に、締め付け機によりカップリング1およびピン2をマークアップと逆の方向に回転させブレークアウトした。ブレークアウトした後に、カップリング1、ピン2のねじ部3およびメタルーメタルシール部4を観察し、表面処理皮膜の剥離状況ならびにゴーリングの発生状況を調査した。調査の結果、皮膜の剥離、ゴーリングが生じていない場合、あるいは軽度の場合には、さらにカップリング1とピン2を嵌合させ、前述の締め付け機により同一の条件でマークアップを行った。以上のように、評価材について皮膜の剥離、ゴーリングが発生するまでマークアップ、ブレークアウトを繰り返し、最大20回まで調査し、評価を行った。なお、マークアップ、ブレークアウトに際しては、カップリングに対してピンを1~3 rpmの速度で回転させて評価試験を行った。

#### 【0032】実施例1

API P110相当の鋼材を用いて作成した内径5.5インチのカップリング1およびこれに対応したサイズのピン2の先端部を水系脱脂剤を用い脱脂、水洗後、12% HCl水溶液中で室温、20秒の酸洗、水洗を行って、直ちに(9.5g/l Mn<sup>2+</sup>-0.15g/l Ni<sup>2+</sup>-1.0g/l Fe<sup>2+</sup>-3.6g/l PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-6.1g/l NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-0.3g/l F<sup>-</sup>)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、95°C、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、平均粒子径2.5μmの二硫化モリブデン粉末と平均分子量4,200のエポキシ樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径2.5μmの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / {(平均分子量4,200のエポキシ樹脂)の含有量} = 1.3 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、180°Cで20分間の加熱ベーリング処理を施して、固体潤滑剤皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1とピン2のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ磷酸マンガン系化成処理皮膜層18μmおよび固体潤滑皮膜層16.5μmからなる二層皮膜層を評価材に形成せしめた。カップリング1とピン2のネジ部3およびメタルシール部4にAPI BU15A2 Sec t2相当のコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に3,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストを15回繰り返し行った結果はシール部の焼き付き、ムシレの発生を生じなかつたが、16回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

#### 【0033】比較例1

API P110相当の鋼材を用いて作成した内径5.5インチのカップリング1とピン2の先端部を水系脱脂

剤を用い脱脂、水洗を行って、12%HCl水溶液中で室温、20秒の酸洗、水洗後、実施例1の固体潤滑剤を用いて、カップリング1とピン2のねじ部3およびメタルシール部4に皮膜厚さ16.5μmの固体潤滑皮膜層のみを設けて、比較例とした。該比較材を実施例1と同一条件で評価試験を行った結果、繰り返しテスト7回目に固体潤滑皮膜層の剥離がかなり生じるとともに、8回目のテストにおいて焼き付きとムシレが著しく発生した。

#### 【0034】実施例2

K-55相当の鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1を溶剤系脱脂剤を用い脱脂、水洗を行い、(20%NaCN-15%KCN-17.5%NaCNO-17.5%KCN-10%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-20%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)からなる溶融塩浴中で、450°C、30分間の加熱窒化処理を施し、オイルバス中で冷却した。該窒化処理材を溶剤脱脂して、5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中で室温、5秒の酸洗、水洗後、0.8g/1の(チタンコロイド-ビロリン酸ソーダ)系前処理浴による室温で2分間の前処理工程を行ってから、(8.7g/1Mn<sup>2+</sup>-0.2g/1Ni<sup>2+</sup>-0.6g/1Fe<sup>2+</sup>-32.3g/1PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-5.7g/1NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-0.6g/1F<sup>-</sup>)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、90°C、15分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、平均粒子径2.8μmの二硫化モリブデン粉末と平均分子量185のフラン樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径2.8μmの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / { (平均分子量185のフラン樹脂)の含有量} = 1.8 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、200°Cで30分間の加熱ベーリング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタル-メタルシール部4にそれぞれ窒化処理層6.4μm、磷酸マンガン系化成処理皮膜層14.5μmおよび固体潤滑皮膜層10μmからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様に、コンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、総手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストの14回目まではシール部の焼き付きとムシレは殆ど生じなかったが、15回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

#### 【0035】比較例2

K-55相当の鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例2と同一の方法により、カップリング1のねじ部およびメタルシール部4に厚さ6.4μmの窒化処理層と厚さ14μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、平均粒子径2.8μmの二硫化モリブデン粉末と平均分子量185のフラン

樹脂を主要成分として含有するとともに、

{ (平均粒子径2.8μmの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / { (平均分子量185のフラン樹脂)の含有量} = 0.3 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、200°Cで30分間のベーリング処理を施して、厚さ10μmの固体潤滑皮膜層を設けて、比較例とした。該比較材を実施例2と同一条件で評価試験を行った結果、潤滑性が十分でなく、繰り返しテスト7回目において焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

#### 【0036】実施例3

T-90相当の鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂および水洗を行い、ガラスビーズショット(粒子径#100、圧力5kgf/cm<sup>2</sup>、60秒)による前処理後、(25%NaCN-10%KCN-25%NaCNO-10%KCN-20%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-10%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)系溶融塩浴中で、570°C、20分間の加熱窒化処理を施し、オイルバス中で冷却した。該窒化処理材を水系脱脂剤による脱脂、10%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中での室温、10秒間の酸洗、水洗後、0.5g/1の(マンガンコロイド-ビロリン酸ソーダ)系前処理浴を用いて室温で20秒間の前処理を行ってから、(8g/1Mn<sup>2+</sup>-0.3g/1Ni<sup>2+</sup>-0.2g/1Fe<sup>2+</sup>-29.5g/1PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-5.4g/1NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-0.8g/1F<sup>-</sup>)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、85°C、13分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、平均粒子径3.0μmの二硫化モリブデン粉末と平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{ (平均粒子径3.0μmの二硫化モリブデン粉末)の含有量} / { (平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 0.8 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、250°Cで30分間の加熱ベーリング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ窒化処理層10μm、磷酸マンガン系化成処理皮膜層12μmおよび固体潤滑皮膜層18.5μmからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様に、コンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、総手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストの19回目までは焼き付きとムシレの発生が殆ど生じなかったが、20回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

#### 【0037】比較例3

T-90相当の鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例3と同一方法によりねじ部3およびメタルシール部4に窒化処理層10μmと磷

酸マンガン系化成処理皮膜層 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ を設けた。次いで、平均粒子径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末と平均分子量 $20,000$ のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末)の含有量} / {(平均分子量 $20,000$ のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 4.0 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、 $200^{\circ}\text{C}$ で30分間の加熱ベーリング処理を施して、厚さ $18.5\text{ }\mu\text{m}$ の固体潤滑皮膜層を形成せしめて、比較例とした。該比較材に、実施例3と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に $4,000\text{ kg/cm}^2$ の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、固体潤滑皮膜層の剥離が著しく、繰り返しテスト6回目のテストにおいて評価試験を中断した。

#### 【0038】実施例4

$9\%\text{Cr}-1\%\text{Mo}$ を有する鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂、ガラスビーズショット(粒子径#100、圧力 $5\text{ kgf/cm}^2$ 、90秒)による前処理後、(25% $\text{NaCN}$ -10% $\text{KCN}$ -20% $\text{NaCNO}$ -15% $\text{KCNO}$ -20% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -10% $\text{K}_2\text{CO}_3$ )系溶融塩浴中で、 $580^{\circ}\text{C}$ 、15分間の加熱窒化処理を施し、オイルバス中で冷却した。該窒化処理材を水系脱脂剤による脱脂、10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中の室温、5秒間の酸洗、水洗後、0.5g/1の(マンガンクロロイド-ビロリン酸ソーダ)系前処理浴による室温で2分間の前処理工程を行ってから、(9g/1 $\text{Mn}^{2+}$ -0.2g/1 $\text{Ni}^{2+}$ -0.6g/1 $\text{Fe}^{2+}$ -3.5g/1 $\text{PO}_4^{3-}$ -5.7g/1 $\text{NO}_3^-$ -0.6g/1 $\text{F}^-$ )系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、 $88^{\circ}\text{C}$ 、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、カップリング1を $175^{\circ}\text{C}$ で15分間予備加熱を行った後、平均粒子径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末と平均分子量 $20,000$ のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末)の含有量} / {(平均分子量 $20,000$ のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 1.0 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、 $240^{\circ}\text{C}$ で30分間の加熱ベーリング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ窒化処理層 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 、磷酸マンガン系化成処理皮膜層 $13.5\text{ }\mu\text{m}$ および固体潤滑皮膜層 $20\text{ }\mu\text{m}$ からなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。該評価材を対象に、カップリング1およびビン2のねじ部3とメタルシール部4にコンパウンドグリースを塗布しない条件下で、シール部4に $3,500\text{ kg/cm}^2$ の面圧を付与しつつ、

継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストを12回繰り返し行った結果は、皮膜層の剥離は比較的少なく、またシール部の焼き付き、ムシレの発生を生じなかつたが、13回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

#### 【0039】比較例4

$9\%\text{Cr}-1\%\text{Mo}$ を有する鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂後、ショットブラストによる前処理によりカップリング1の内面に表面最大粗さを $2.5\text{ }\mu\text{m}$ に調整した。次いで、 $175^{\circ}\text{C}$ で15分間予備加熱を行った後、実施例4と同一条件で固体潤滑皮膜層 $20\text{ }\mu\text{m}$ を形成せしめ、比較例とした。該比較材に、実施例4と同様にコンパウンドグリースを塗布することなく、シール部4に $3,500\text{ kg/cm}^2$ の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト4回目のテストにおいて焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

#### 【0040】実施例5

L-80に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1を水系脱脂剤を用いて脱脂、水洗を行い、10% $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で $50^{\circ}\text{C}$ 、10秒間の酸洗、水洗後、0.5g/1の(チタンクロロイド-ビロリン酸ソーダ)系前処理浴による室温で1分間の前処理を施し、(9.5g/1 $\text{Mn}^{2+}$ -0.15g/1 $\text{Ni}^{2+}$ -0.9g/1 $\text{Fe}^{2+}$ -3.6g/1 $\text{PO}_4^{3-}$ -6.1g/1 $\text{NO}_3^-$ -0.5g/1 $\text{F}^-$ )系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、 $95^{\circ}\text{C}$ 、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめた。次いで、平均粒子径 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ と $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末および平均分子量 $16,000$ のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

{(平均粒子径 $4.0\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末)の75重量%と(平均粒子径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の二硫化モリブデン粉末)の25重量%からなる二硫化モリブデン粉末}の含有量] / {(平均分子量 $16,000$ のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 1.1 (重量比)

の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、 $260^{\circ}\text{C}$ で25分間の加熱ベーリング処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ磷酸マンガン系化成処理皮膜層 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ および固体潤滑皮膜層 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ からなる二層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様に、コンパウンドグリースを塗布し、シール部4に $4,000\text{ kg/cm}^2$ の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストの18回目までは焼き付きとムシレの発生を生じなかつたが、19回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

#### 【0041】比較例5

L-80に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカッピング1に対して、実施例5と同一方法によりねじ部3およびメタルシール部4に15μm厚さの磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、実施例5と同一組成の固体潤滑剤を塗布し、260°Cで25分間の加熱ベーキング処理を施して、厚さ5μmの固体潤滑皮膜層を形成せしめて比較例とした。該比較材を実施例5と同様に、コンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト10回目のテストにおいて焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

#### 【0042】実施例6

API P110に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカッピング1を水系脱脂剤を用いて脱脂、水洗を行い、15%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中で室温、18秒間の酸洗、水洗後、直ちに(9.5g/lMn<sup>2+</sup>-0.15g/lNi<sup>2+</sup>-0.4g/lFe<sup>2+</sup>-3.6g/lPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-6.1g/lNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-0.3g/lF<sup>-</sup>)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、90°C、20分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめた。次いで、カッピング1を180°Cで15分間予備加熱を行った後、平均粒子径4.3μmの二硫化モリブデン粉末と平均粒子径1.0μmのCu粉末および平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

[{(平均粒子径4.3μmの二硫化モリブデン粉末)の71重量%と(平均粒子径1.0μmのCu粉末)の29重量%からなる混合物\*}の含有量]/{(平均分子量20,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量}=1.0(重量比)

(\*二硫化モリブデン粉末に対するCu粉末の添加量；約41重量%)の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、270°Cで20分間の加熱処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカッピング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ磷酸マンガン系化成処理皮膜層16μmおよび固体潤滑皮膜層17μmからなる二層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストを20回繰り返し行つた結果、シール部の焼き付き、ムシレの発生が極めて少なく、非常に良好であった。

#### 【0043】比較例6

API P110に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカッピング1に対して、水系脱脂後、ショットブラストによる前処理としてカッピング1の内面の表面最大粗さを35μmに表面調整を行つた。実施例

6と同一の方法で厚さ16μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層をカッピング1のねじ部3およびメタルシール部4に生成せしめ、比較例とした。該比較材を実施例6と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行つた。その結果、繰り返しテスト9回目のテストにおいて、焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

#### 【0044】実施例7

L-80に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカッピング1を水系脱脂剤を用いて脱脂、水洗を行い、12.5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中で室温、15秒の酸洗を行つた、水洗後に0.3g/lの(マンガンクロイドーピロリン酸ソーダ)系前処理浴を用いて常温で30秒間の前処理を行つてから、(8g/lMn<sup>2+</sup>-0.15g/lNi<sup>2+</sup>-0.4g/lFe<sup>2+</sup>-2.9.5g/lPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-6.1g/lNO<sub>3</sub><sup>-</sup>-0.7g/lF<sup>-</sup>)系浴からなる磷酸マンガン系化成処理浴を用いて、80°C、10分間の処理により磷酸マンガン系化成処理皮膜層を生成せしめた。次いで、カッピング1を180°Cで15分間予備加熱を行つた後、平均粒子径4.3μmの二硫化モリブデン粉末と平均粒子径1.0μmのCu粉末および平均分子量19,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

[{(平均粒子径4.3μmの二硫化モリブデン粉末)の80重量%と(平均粒子径1.0μmのCu粉末)の20重量%からなる混合物\*}の含有量]/{(平均分子量19,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量}=1.0(重量比)

(\*二硫化モリブデン粉末に対するCu粉末の添加量；約25重量%)の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、270°Cで20分間の加熱処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカッピング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ磷酸マンガン系化成処理皮膜層10.5μmおよび固体潤滑皮膜層28.5μmからなる二層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例4と同様にカッピング1およびピン2のねじ部3とメタルシール部4にコンパウンドグリースを塗布しない条件下で、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行つた。該テストを13回繰り返し行つた結果は、シール部の焼き付き、ムシレの発生を殆ど生じなかつたが、14回目のテストにおいて焼き付きとムシレがかなり生じた。

#### 【0045】比較例7

L-80に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカッピング1に対して、実施例7と同一方法によりねじ部3およびメタルシール部4に厚さ10.5μmの

磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設け、比較例とした。該比較材を実施例7と同様にコンパウンドグリースを塗布することなく、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト3回目のテストにおいて、焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。

#### 【0046】実施例8

T-90に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例4と同一方法および処理条件により、窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けた。次いで、カップリング1を160°Cで20分間予備乾燥を行った後、平均粒子径3.5μmの二硫化モリブデン粉末、平均粒子径0.8μmのCu粉末、平均粒子径5.0μmのZn粉末および平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂を主要成分として含有するとともに、

[{(平均粒子径3.5μmの二硫化モリブデン粉末)の76重量%、(平均粒子径0.8μmのCu粉末)の12重量%と(平均粒子径5.0μmのZn粉末)の12重量%からなる混合物\*}の含有量] / {(平均分子量18,000のポリアミドイミド樹脂)の含有量} = 1.2(重量比)

(\*二硫化モリブデン粉末に対するCu、Zn粉末の添加量; Cu粉末約15.8重量%、Zn粉末約15.8重量%)の組成比で構成される固体潤滑剤を塗布し、250°Cで25分間の加熱処理を施して、固体潤滑皮膜層を設けた。すなわち、本発明の処理によりカップリング1のねじ部3ならびにメタルシール部4にそれぞれ窒化処理層11.5μm、磷酸マンガン系化成処理皮膜層13.5μmおよび固体潤滑皮膜層18.5μmからなる三層皮膜層を評価材に形成せしめた。実施例1と同様のコンパウンドグリースをピン2のねじ部3とメタルシール部4に塗布し、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。該テストを20回繰り返し行った結果は、シール部の焼き付き、ムシレの発生が極めて少なく、非常に良好であった。

#### 【0047】比較例8

T-90に相当する鋼材を用いて作成した内径7インチのカップリング1に対して、実施例4と同一方法により、ねじ部3およびメタルシール部4に下地窒化処理と磷酸マンガン系化成処理を施し、比較例とした。すなわ

ち、実施例4および実施例8と同様に、厚さ11.5μmの窒化処理層と13.5μmの磷酸マンガン系化成処理皮膜層を設けたカップリング1を比較材として評価を行った。該比較材を実施例8と同様にコンパウンドグリースを塗布し、シール部4に4,000kg/cm<sup>2</sup>の面圧を付与しつつ、継手部に対してマークアップ、ブレークアウトの繰り返しテストを行った。その結果、繰り返しテスト10回目のテストにおいて、焼き付きとムシレの発生が著しく、評価試験を中断した。以上の通り、本発明の磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層および固体潤滑皮膜層の複合皮膜層で構成された钢管継手は、皮膜の密着性、皮膜強度ならびに潤滑性に優れるため、マークアップ、ブレークアウトの繰り返し回数の増大に対して、皮膜の焼き付き、ムシレの発生が起こりにくく、耐ゴーリング性に著しく優れることがわかる。

#### 【0048】

【発明の効果】以上のように、本発明の钢管継手は、磷酸マンガン系化成処理皮膜層あるいは下地窒化処理層と磷酸マンガン系化成処理皮膜層および必須成分として二硫化モリブデン粉末、あるいはこれにCu、Zn粉末の一種または二種とエポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂の中より選定した一種の有機樹脂を含有して構成される韌性、硬度、潤滑性能に優れる固体潤滑皮膜層からなる複層皮膜層が形成される。該複層皮膜層を設けることにより、各皮膜層の相乗効果による密着性、皮膜強度、潤滑性能および耐久性に極めて優れる表面処理皮膜層が钢管継手に形成される。そのため、本発明の钢管継手は、高面圧下で摺動が繰り返し行われるマークアップ、ブレークアウトを長期に亘って繰り返しても、焼き付きおよびムシレの発生が著しく抑制される。すなわち、本発明の方法により、钢管の繰り返し使用回数が増大しても、ゴーリングの発生を長期間に亘って防止する効果に著しく優れる钢管継手を得ることが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

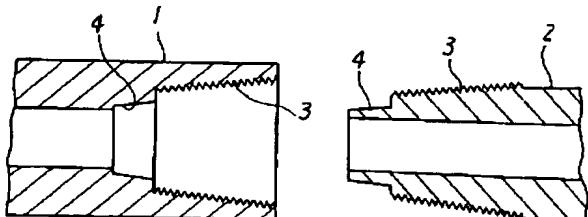
【図1】本発明を適用した継手構成部材を示す図、

【図2】各継手構成部材の組立構成を示す図である。

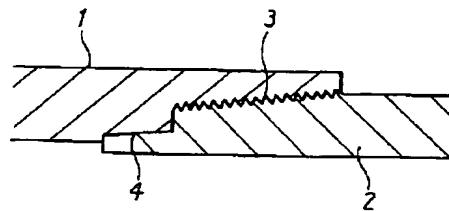
#### 【符号の説明】

- 1 カップリング
- 2 ピン
- 3 ねじ部
- 4 メタル-メタルシール部

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.C1.6	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/24	3 0 1 Q	7415-4F		
	3 0 2 U	7415-4F		
	X	7415-4F		
	3 0 3 B	7415-4F		
B 3 2 B 15/08	G			
C 2 3 C 8/50				
22/18				
28/04				
F 1 6 L 15/04	Z			

(72)発明者 岡 正春  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 永吉 治之  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 中島 晃  
福岡県北九州市戸畠区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 樋口 征順  
福岡県北九州市戸畠区沢見一丁目7-5-  
208

(72)発明者 井上 隆介  
福岡県北九州市小倉北区熊谷2-28-12

(72)発明者 秋山 寿雄  
栃木県下都賀郡野木町野渡953

(72)発明者 相良 和美  
茨城県猿島郡境町長井戸1686-25